



DELPHIONTracking 99999.00001
Select  Time 00:02:31**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)[My Account](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#) [Help](#)**The Delphion Integrated View: INPADOC Record**Get Now: ☒ [PDF](#) | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: [Add to Work File](#) | [Create new Work File](#)[Add](#)View: Jump to: [Top](#)Go to: [Derwent](#) [Email this to a friend](#)

 Title: **FR2878246A1: Simultaneous production of an olefinic fraction and a composition of esters, comprises contacting an unsaturated fatty substance comprising an ester with excess ethylene under metathesis conditions, in the presence of a catalyst**[\[French\]](#)


 Derwent Title: Simultaneous production of an olefinic fraction and a composition of esters, comprises contacting an unsaturated fatty substance comprising an ester with excess ethylene under metathesis conditions, in the presence of a catalyst
[\[Derwent Record\]](#)


 Country: **FR France**

 Kind: **A1** Application, First Publication ⁱ (See also: [FR2878246B1](#))


 Inventor: **THURIER CYRIL;
OLIVIER BOURBIGOU HELENE;
DIXNEUF PIERRE;
HILLION GERARD;**


[High Resolution](#)


 Assignee: **INST FRANCAIS DU PETROLE** France
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)


 Published / Filed: **2006-05-26 / 2004-11-23**

 Application Number: **FR2004000012414**

 IPC Code: Advanced: **C07C 67/347; C07C 69/533;**
Core: **C07C 67/00; C07C 69/00;**

 ECLA Code: **C07C67/333+69/533; C07C6/04; C11C3/00;**

 Priority Number: 2004-11-23 **FR2004000012414**

 Abstract: Process to produce simultaneously an olefinic fraction and a composition (A) of esters, comprises contacting an unsaturated fatty ester (formed between a monocarboxylic acid with an ethylene unsaturation and an aliphatic monoalcohol or an aliphatic polyol) with excess ethylene under metathesis conditions, in the presence of a catalyst and in the presence of a non-aqueous ionic liquid. An independent claim is also included for a composition obtained by hydrogenation from (A). [\[French\]](#)

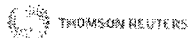
 INPADOC Legal Status: None [Get Now: Family Legal Status Report](#)

 Family:

| PDF | Publication | Pub. Date | Filed | Title |
|-------------------------------------|--------------------------------|------------|------------|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> | JP2006143734A2 | 2006-06-08 | 2005-11-24 | METHOD FOR SIMULTANEOUSLY PRODUCING OLEFIN AND ESTER BY ETHEROLYSIS OF UNSATURATED FAT IN NON-AQUEOUS ION LIQUID |
| <input checked="" type="checkbox"/> | FR2878246B1 | 2007-03-30 | 2004-11-23 | PROCEDE DE CO-PRODUCTION D'OLEFINES ET D'ESTERS PAR ETHEROLYSE DE CORPS GRAS INSATURES DANS DES LIQUIDES IONIQUES NON-AQUEUX |
| <input checked="" type="checkbox"/> | FR2878246A1 | 2006-05-26 | 2004-11-23 | Simultaneous production of an olefinic fraction and a composition of esters, comprises contacting an unsaturated fatty substance comprising an ester |

| | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|------------|------------|---|
| | | | | with excess ethylene under metathesis conditions, in the presence of a catalyst |
| <input checked="" type="checkbox"/> | EP1698686A1 | 2006-09-06 | 2005-11-14 | Co-Production of olefins and esters via ethenolysis of unsaturated fats in non-aqueous ionic liquids. |
| <input checked="" type="checkbox"/> | CA2527603AA | 2006-05-23 | 2005-11-21 | OLEFIN AND ESTER CO-PRODUCTION PROCESS BY ETENOLYSIS OF UNSATURATED FATTY SUBSTANCES IN NON-AQUEOUS IONIC LIQUIDS |
| <input checked="" type="checkbox"/> | BRI0505181A | 2006-07-11 | 2005-11-23 | processo para co-produção de olefinas e ésteres por etenólise de gorduras insaturadas em líquidos iônicos não-aquosos |
| <input checked="" type="checkbox"/> | BR0505181A | 2006-07-11 | 2005-11-23 | processo para co-produção de olefinas e ésteres por etenólise de gorduras insaturadas em líquidos iônicos não-aquosos |
| <input checked="" type="checkbox"/> | AU5234745AA | 2006-06-08 | 2005-11-22 | Process for co-producing olefins and esters by ethenolysis of unsaturated fats in non-aqueous ionic liquids |
| 8 family members shown above | | | | |

Other Abstract Info: None



Nominate this for the Gallery...

Copyright © 1997-2009 Thomson Reuters

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 878 246**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **04 12414**

⑤① Int Cl⁸ : C 07 C 67/347 (2006.01), C 07 C 69/533

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.11.04.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.05.06 Bulletin 06/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦② Inventeur(s) : THURIER CYRIL, OLIVIER BOURBI-
GOU HELENE, DIXNEUF PIERRE et HILLION
GERARD.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCEDE DE CO-PRODUCTION D'OLEFINES ET D'ESTERS PAR ETHENOLYSE DE CORPS GRAS
INSATURES DANS DES LIQUIDES IONIQUES NON-AQUEUX.

⑤⑦ Un procédé dans lequel on fait réagir, par une réaction
de métathèse, un corps gras insaturé avec de l'éthylène, en
présence d'au moins un liquide ionique non-aqueux, permet
de produire à la fois une fraction oléfinique et une compo-
sition d'esters de monoalcool ou de polyol.

Appliqué plus particulièrement à une huile de tournesol
oléique, à une huile de colza oléique, ou à un mélange d'es-
ters de monoalcool desdites huiles, le procédé permet de
produire à la fois une fraction oléfinique et une composition
d'esters de monoalcool ou de glycérol dont en général plus
de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insatu-
rées en C10.

FR 2 878 246 - A1

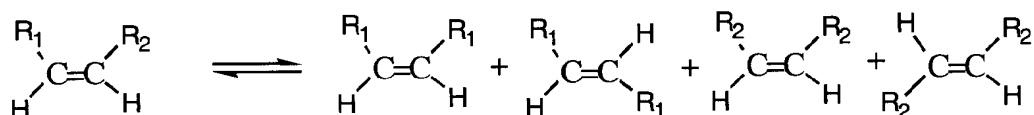


L'invention concerne la coproduction d'oléfines et d'esters par métathèse par l'éthylène (ou éthénolyse) de corps gras insaturés, en présence d'un catalyseur et d'au moins un liquide ionique non-aqueux.

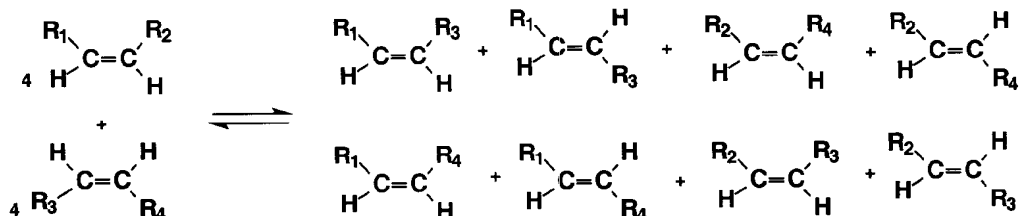
Art antérieur

La réaction de métathèse des oléfines est une réaction bien connue de la chimie organique. Cette réaction, qui s'effectue en présence d'un système catalytique approprié, consiste en l'échange de groupes alkylidènes entre deux oléfines selon les équations suivantes :

1. Premier cas, dit de "self métathèse" ou "homométathèse" (c'est-à-dire de métathèse d'une molécule d'oléfine sur une molécule de la même oléfine) :



2. Second cas, dit de "métathèse croisée" ou "cross-metathesis" (c'est-à-dire de métathèse entre deux oléfines différentes) :

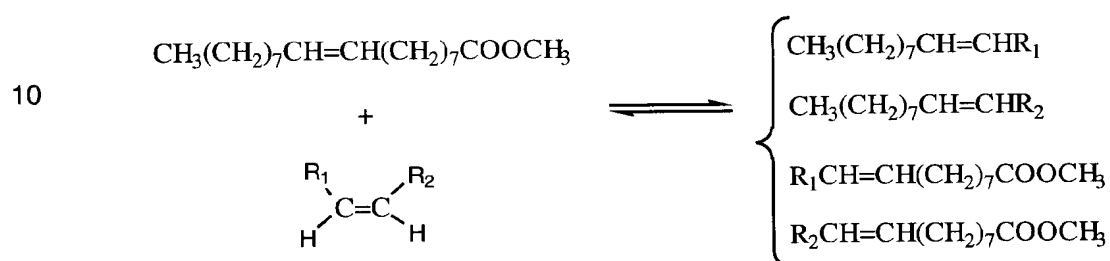


La réaction de métathèse des oléfines est une réaction équilibrée. Elle peut se produire en présence d'une grande variété de catalyseurs, le plus souvent à base de métaux de transition des groupes IVA à VIII, parmi lesquels le tungstène, le molybdène, le rhénium et le ruthénium, soit en phase homogène, soit en phase hétérogène. De nombreuses revues et ouvrages scientifiques traitent de cet aspect. On citera par exemple :

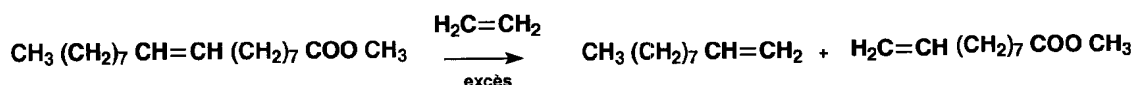
- K. J. Ivin and J. C. Mol dans "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization", San Diego, Academic Press (1997) ;
- "Handbook of Metathesis" R.H. Grubbs (Ed) Wiley-VCH, Weinheim (2003) ;
- J.C. Mol "Industrial Applications of Olefin Metathesis" J. Mol. Catal. 213, 39 (2004) ;

- D. Séméril and P.H. Dixneuf, dans "Novel Metathesis Chemistry: Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Applications" Y. Imamoglu and L. Bencze (Eds) Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (2003) 1-21.

5 Si l'une des oléfines est un ester d'acide gras insaturé, représenté par exemple par l'oléate de méthyle, la réaction conduit à l'obtention d'une ou plusieurs oléfines et d'un ou plusieurs esters insaturés. La réaction peut s'écrire :



15 Si l'oléfine $\text{R}_1\text{HC}=\text{CHR}_2$ est l'éthylène et qu'elle est utilisée en un excès suffisant pour déplacer l'équilibre, la réaction peut conduire à une alpha-oléfine et à un ester insaturé, qui sont, dans le cas particulier envisagé, le décène-1 et le 9-décénoate de méthyle. La réaction particulière peut s'écrire :



20 Cette réaction est potentiellement d'un grand intérêt, car elle permet d'envisager la fabrication à partir d'une matière première pour l'essentiel d'origine végétale ou animale, donc renouvelable, des produits tels qu'une alpha-oléfine, dans le cas particulier envisagé le décène-1, qui est un intermédiaire recherché pour la pétrochimie, habituellement entièrement fabriqué à partir de matières premières
25 fossiles comme l'éthylène.

Cette réaction de métathèse par éthénolyse appliquée à des esters d'acides gras a été reportée dans de nombreuses publications ou revues scientifiques. À titre d'exemples, on peut citer, parmi les références les plus récentes :

- "Application of Olefin Metathesis in Oleochemistry: an Example of Green Chemistry" par J. C. Mol, Green Chemistry, 4, 5-13 (2002) ;
- "The Metathesis of Polyunsaturated Fatty Esters Using the Homogeneous $W(O-2,6-C_6H_3X_2)_2Cl_4/Me_4Sn$ Catalytic Systems" par B.B. Marvey et coll. J. Mol. Catal. 213, 151-157 (2004) ;
- "Technological and Economical Aspects of the Metathesis of Unsaturated Esters" par M. Sibeijn et coll. JAOCS, 71, 6 (1994) ;
- "Polymer and Surfactants on the Basis of Renewable Resources" par S. Warwel et coll. Chemosphere 43, 39-48 (2001) ;
- "Catalysis Metathesis of Unsaturated Fatty Acid Esters and Oils" par J.C. Mol, Topics in Catalysis, 27, 1, (2004).

Différents types de catalyseurs ont été décrits pour réaliser une telle transformation. Les premiers systèmes sont homogènes, à base de tungstène et de tétraalkylétains, par exemple $WCl_6/SnMe_4$. Puis les systèmes hétérogènes à base de rhenium activé par des tétraalkylétains. Cependant, ces systèmes ont l'inconvénient de mettre en œuvre des co-catalyseurs, en général à base d'étain qui peuvent contaminer les produits de la réaction. Plus récemment, les systèmes homogènes "bien définis", n'utilisant pas de co-catalyseur, et à base de métal-carbènes ($M=C$) ont été décrits, le métal étant le tungstène ou le molybdène. Cependant, la principale difficulté rencontrée avec l'ensemble de ces systèmes reste leur faible compatibilité avec les groupes fonctionnels tels que les acides ou les esters tels que ceux présents dans les huiles végétales. Cela entraîne en général une faible activité et une désactivation rapide de ces systèmes catalytiques.

Les complexes à base de ruthénium s'avèrent rapidement très intéressants en raison de leur tolérance vis-à-vis d'une large gamme de groupes fonctionnels. Cette propriété, couplée avec une activité souvent élevée, explique leur développement important dans le domaine de la synthèse des polymères et pour la synthèse organique.

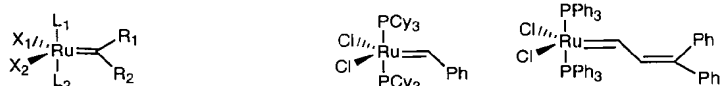
Leur utilisation pour catalyser la métathèse des huiles végétales a été largement moins étudiée. On peut trouver néanmoins les références suivantes :

La demande internationale WO-A-96/04289 (R. Grubbs et al.) décrit l'éthénolyse de l'oléate de méthyle avec des complexes de type 1 (Figure 1 ci-dessous). En présence d'un excès d'éthylène (100 psi) la réaction conduit à un mélange de décènes (43 %), de décénoate de méthyle (46 %) et en plus à des produits d'homométathèse (5 %).

La demande internationale WO-A-99/51344 (W. Herrmann et al.), le brevet US 6 635 768 (Herrmann et al.) et la demande de brevet US 2004/0095792A1 (Herrmann et al.) décrivent l'utilisation de complexes analogues de type 2 (Figure 1 ci-dessous) pour catalyser l'homométathèse de l'oléate de méthyle et la métathèse de l'oléate de méthyle avec l'octène-1. Ces derniers complexes peuvent être plus actifs mais montrent également une activité isomérisante de la double liaison, se qui limite leur sélectivité pour la production d'oléfines alpha.

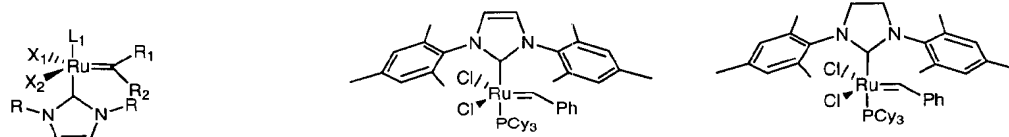
La demande internationale WO-A-02/076920 (Newman et al.) décrit la mise en œuvre de complexes du ruthénium de type 3 (Figure 1 ci-dessous) en milieu homogène ou supporté sur polymères, par exemple de type polystyrène. La particularité de ces complexes par rapport aux précédents est qu'ils portent un ligand chélate. Il apparaît clairement que l'immobilisation du complexe sur un support solide diminue considérablement l'activité du système.

Complexes de type 1 : L1 et L2 sont des phosphines



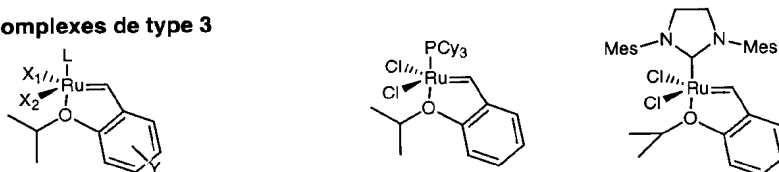
exemples de complexes de type 1

Complexes de type 2 : L1 ou L2 est un carbène hétérocyclique



exemples de complexes de type 2

Complexes de type 3



exemples de complexes de type 3

Figure 1

Ainsi, l'une des difficultés principales de ces systèmes à base de ruthénium est leur trop faible durée de vie. Leur mise en œuvre en phase homogène donne les

complexes les plus actifs, mais pose le problème de la séparation des produits de la réaction et de leur recyclage.

Une approche intéressante consiste à immobiliser le catalyseur dans une phase liquide (solvant) de laquelle on peut aisément séparer les produits, soit par distillation, soit par décantation si les produits sont peu miscibles avec le solvant.

Les liquides ioniques non-aqueux de formule générale Q^+A^- s'avèrent être des solvants particulièrement intéressants pour cette application. Ils présentent une très faible tension de vapeur (ne distillent pas) et des propriétés physico-chimiques modulables en fonction de l'anion et du cation qui les composent (voir par exemple H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A, Chem.* 2002, vol. 182, p. 419).

L'immobilisation des catalyseurs à base de ruthénium dans les liquides ioniques a été décrite mais peu de littérature existe dans ce domaine. On peut citer par exemple le brevet EP-B-1 035 093. Cependant, les applications décrites ne concernent que des cas de métathèse par fermeture ou ouverture de cycle (RCM ou ROMP) et ne décrivent pas d'exemples de « cross »-métathèse.

L'éthénolyse des corps gras insaturés n'est pas décrite dans les liquides ioniques. Or il a été montré (B.R. Maughon et coll. *Organometallics*, 23, 2027, 2004) que :

- d'une part, la sélectivité de la réaction pour l'oléfine terminale (par exemple le décène-1) dépend du niveau de conversion du substrat (par exemple de l'oléate de méthyle) : plus la conversion est élevée, plus la sélectivité chute ;
- d'autre part, la perte d'activité du catalyseur pouvait être attribuée en partie à la présence, et à la concentration, de l'oléfine terminale dans le milieu.

Le développement d'un procédé d'éthénolyse des corps gras insaturés économiquement viable implique donc :

- de mettre au point un catalyseur stable, sélectif pour l'éthénolyse (éviter l'homométathèse) et peu isomérisant de la double liaison ;
- un procédé dans lequel l'oléfine alpha co-produite durant la réaction soit sélectivement extraite du milieu réactionnel, ceci afin d'éviter son effet inhibiteur sur le catalyseur ;
- un procédé dans lequel le catalyseur est recyclable et réutilisable.

L'invention a pour objet un procédé impliquant la métathèse de corps gras insaturés avec un excès d'éthylène, en présence d'un catalyseur comprenant par

exemple au moins un composé du ruthénium et en présence d'au moins un liquide ionique non-aqueux.

5 L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé de métathèse de corps gras choisis parmi les huiles de tournesol oléiques, les huiles de colza oléiques et les esters de monoalcools de ces huiles.

Dans ce nouveau procédé, le catalyseur (par exemple à base de complexe du ruthénium) est immobilisé et stabilisé dans le liquide ionique non-aqueux, dans lequel les oléfines produites sont très peu miscibles. Celles-ci sont donc extraites, pendant la réaction, et dès leur formation, dans une deuxième phase.

10 Dans ce nouveau procédé, les produits de la réaction peuvent être séparés aisément du liquide ionique contenant le catalyseur soit par distillation du fait de la non-volatilité du liquide ionique, soit par décantation du fait de la faible solubilité des oléfines formées dans le liquide ionique. Le catalyseur reste immobilisé et stabilisé dans le liquide ionique. Ce dernier contenant le catalyseur peut être recyclé et
15 réutilisé.

Ce procédé est utilisé pour obtenir des compositions particulières de produits, qui seront séparés en plusieurs fractions distinctes ayant chacune un usage différent.

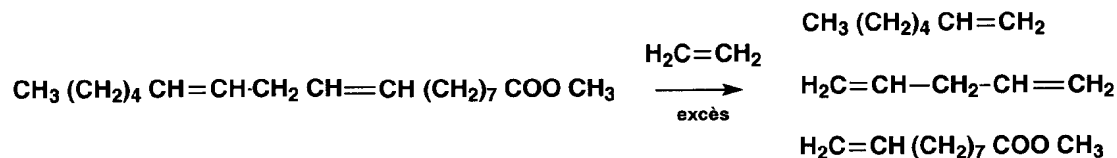
La charge

20 Le procédé de métathèse de l'invention s'adresse à tout corps gras comprenant au moins un ester formé entre au moins un acide monocarboxylique par exemple d'au moins 12 atomes de carbone comportant au moins une insaturation éthylénique et au moins un composé aliphatique saturé hydroxylé (monoalcool ou polyol), le monoalcool étant par exemple un monoalcool de 1 à 8 atomes de carbone, et un polyol particulier étant le glycérol (cas des huiles végétales insaturées).

25 Plus particulièrement, le procédé de l'invention peut s'appliquer aux esters de l'acide oléique, acide gras dont la chaîne est porteuse d'une seule insaturation. Dans ce cas, la réaction d'éthénolyse conduit à la formation de seulement deux produits, le décène-1 et un ester de l'acide 9-décénoïque. Cependant, il n'existe pas dans la nature de corps gras d'origine végétale ou animale dont les chaînes grasses seraient
30 exclusivement constituées de chaînes oléiques. L'obtention d'un ester de l'acide oléique pur nécessite donc de recourir à une opération de séparation et de purification faisant le plus souvent appel à la distillation dans des conditions délicates et donc coûteuses.

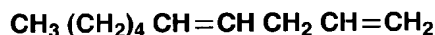
Si l'une des oléfines est un ester d'acide gras di-insaturé, tel qu'un ester méthylique de l'acide linoléique et l'autre oléfine de l'éthylène, utilisé en un excès suffisant, la réaction de métathèse conduira à l'obtention d'une oléfine, l'heptène-1, d'une di-oléfine, le pentadiène-1,4 et d'un ester insaturé, le 9-décénoate de méthyle.

5 La réaction peut s'écrire :



Dans cette réaction, on suppose que la réaction de métathèse par éthénolyse est complète, c'est-à-dire que toutes les insaturations de la chaîne linoléate ont réagi avec l'éthylène utilisé en excès. Cependant, une réaction de métathèse incomplète, c'est-à-dire impliquant une seule des deux insaturations de la chaîne linoléate, pourra conduire aux produits suivants :

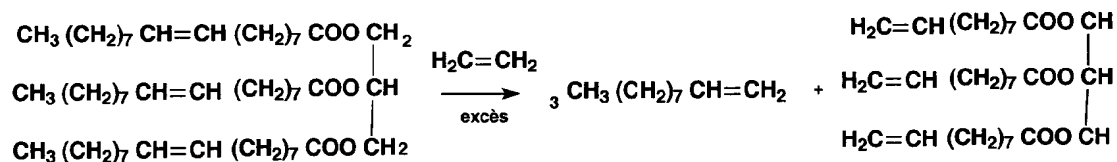
10



On pourrait appliquer les mêmes réactions à toutes les chaînes insaturées d'acides gras connues, par exemple les chaînes d'acide tri-insaturées de type linolénique. Le nombre de produits potentiellement possible sera d'autant plus important que le nombre d'insaturations portées par la chaîne sera élevé.

15

La réaction de métathèse par éthénolyse peut également s'appliquer, non plus à un ester de monoalcool d'acide gras insaturé, mais au triglycéride correspondant. La réaction pourrait par exemple s'écrire :



Si l'on applique cette réaction de métathèse par éthénolyse, non plus à une chaîne unique d'acide gras par exemple oléique ou linoléique comme précédemment, mais à un mélange de ces chaînes d'acides gras, comme c'est le cas dans la réalité lorsque l'on a affaire à des produits d'origine végétale ou animale, on

20

obtiendra un mélange des produits issus de la métathèse par éthénolyse de chacune des chaînes grasses impliquées.

La nature des produits obtenus, ainsi que leur quantité dépendront donc de la composition en acides gras (nature et abondance) de la matière première grasse utilisée.

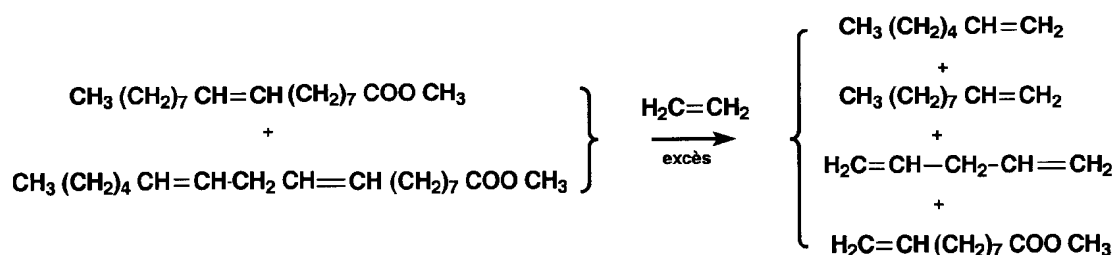
L'obtention de produits riches en décène-1 implique l'utilisation d'une matière première riche en esters de l'acide oléique.

L'huile végétale considérée (ou l'ester de monoalcool de cette huile) est choisie parmi l'huile de tournesol oléique ou l'huile de colza oléique (ou les esters de monoalcool de ces huiles). Ces huiles particulières et les esters de monoalcools dérivés de ces huiles sont caractérisés par leur composition en acides gras, notamment par la nature et la proportion de leurs acides gras insaturés. Dans ces huiles ou dans les esters de monoalcool de ces huiles, en général au moins 80 % des chaînes d'acides gras sont constituées de chaînes oléiques, la teneur en chaînes grasses linoléiques n'excède pas 12 % et la teneur en chaînes grasses linoléniques n'excède pas 0,3 %. Aucune autre chaîne oléfinique n'est présente dans ces huiles ou dans les esters de monoalcool de ces huiles à une teneur supérieure à 0,3 %, tandis que la teneur en chaînes saturées par exemple palmitique ou stéarique est comprise entre 5 % et 15 %.

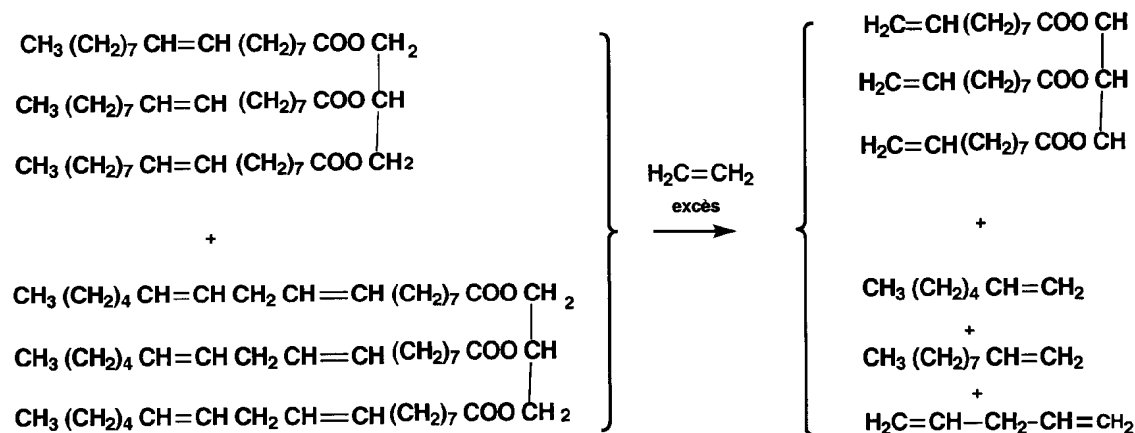
Ces huiles peuvent être utilisées sous leur forme naturelle triglycéride ou sous la forme d'un mélange d'esters de monoalcool, comme par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol ou plus généralement tout monoalcool renfermant de 1 à 8 atomes de carbone.

Les réactions et les produits formés sont les suivants :

- dans le cas d'un ester d'un monoalcool représenté par exemple par du méthanol d'une huile de tournesol oléique ou de colza oléique :



- dans le cas d'une huile de tournesol oléique ou d'une huile de colza oléique :



Dans tous les cas, les esters d'acides gras saturés présents dans l'huile de tournesol oléique ou l'huile de colza oléique ou dans les esters de monoalcools de ces huiles ne sont pas réactifs dans les réactions de métathèse et sont retrouvés à la fin de l'opération. Ils ne sont donc pas représentés ici dans les équations.

Dans tous les cas, lorsque la réaction de métathèse est complète, on peut classer les produits obtenus en quatre familles :

- les monooléfines de type alpha-oléfines : décène-1 et heptène-1 ;
- une dioléfine, le pentadiène-1,4 ;
- les esters insaturés, qu'ils soient sous la forme 9-décénoate de monoalcool ou sous la forme de triglycéride de l'acide 9-décénoïque ;
- les esters saturés présents dans la matière première et qui ne sont pas concernés par la réaction de métathèse.

Si la réaction de métathèse n'est pas complète, s'ajouteront à ces produits des esters des acides oléique et linoléique résiduels sous la forme d'esters de monoalcool ou sous la forme de triglycérides.

Le procédé selon la présente invention peut comprendre une étape de séparation des oléfines par évaporation. En effet, on peut aisément séparer les monooléfines (décène-1 et heptène-1) et la dioléfine (pentadiène-1,4) du milieu réactionnel par évaporation, leurs températures d'ébullition respectives étant de 166,5°C, 94°C et 26°C, donc très inférieures à celle des esters présents et formés.

Dans le procédé selon la présente invention, on peut ensuite soumettre le mélange d'oléfines isolé précédemment à une distillation visant à séparer le 1,4-pentadiène, le 1-heptène et le 1-décène, ainsi que tout excès d'éthylène.

L'éthylène en excès peut être réutilisé lors d'une nouvelle réaction de métathèse, tandis que chacune des autres mono- (ou di-)oléfines peut être valorisée et utilisée séparément.

Après évaporation de la fraction purement oléfinique (mono- et di-oléfines), le milieu réactionnel résiduel contient en conséquence un mélange d'esters, c'est-à-dire un ester de l'acide 9-décénoïque sous la forme ester de monoalcool ou sous la forme triester du glycérol, selon la matière première utilisée (huile ou ester de monoalcool de cette huile), et aussi les esters des acides saturés présents dans la matière première, c'est-à-dire les esters des acides palmitique et stéarique sous la forme esters de monoalcool ou sous la forme triesters du glycérol, selon la matière première utilisée. Ces structures saturées n'étant pas concernées par la réaction de métathèse.

Cette fraction ester peut être définie par sa composition, qui découle de la composition de l'huile ou du mélange d'esters de monoalcool d'huile utilisé au départ.

A partir d'une huile telle que définie précédemment (huile de tournesol oléique ou l'huile de colza oléique) ou d'un mélange d'esters de monoalcool d'une de ces huiles, la composition en mono- et di-oléfines pourra être telle qu'indiquée plus loin.

Ainsi, par réaction de métathèse de l'huile de tournesol oléique ou de l'huile de colza oléique ou de leurs esters de monoalcool avec une oléfine particulière telle que l'éthylène, utilisé en excès, il est possible d'obtenir isolément :

- d'une part, une fraction oléfinique renfermant majoritairement (c'est-à-dire au moins 80 %) du décène-1, ainsi que de l'heptène-1 et du penta-diène-1,4 ;
- et d'autre part, une composition d'esters de monoalcool ou du glycérol riche en ester d'acide insaturé en C10.

A partir d'une huile dont plus de 80 % des chaînes grasses sont constituées d'acide oléique ou d'un mélange d'esters de monoalcool d'une telle huile, une réaction de métathèse par éthénolyse conduira, si le rendement de cette réaction est au moins de 80 %,

- d'une part, à une fraction oléfinique majoritaire en décène-1 ;
- et d'autre part, après élimination par évaporation des mono- et di-oléfines, à un mélange d'esters dont plus de la moitié des chaînes sera constituée de chaînes insaturées en C10. Une telle composition ne correspond à aucun corps gras connu.

Un tel mélange d'esters est caractéristique en ce que sa concentration en chaînes insaturées en C10 est très élevée. Il est caractérisé également par la position de l'insaturation située entre l'atome de carbone en position 9 et celui en position 10 sur la chaîne carbonée. Cette position de l'insaturation est différente de celle observée dans les produits naturels.

On peut considérer par exemple un ester méthylique d'une huile de tournesol oléique dont la composition est la suivante :

- oléate de méthyle : environ 83 % en masse
- linoléate de méthyle : environ 10 % en masse
- palmitate de méthyle : environ 3 % en masse
- stéarate de méthyle : environ 4 % en masse.

Lorsque la réaction de métathèse est complète - c'est-à-dire lorsque chaque insaturation portée par les chaînes grasses aura réagi avec une mole d'éthylène selon le schéma réactionnel décrit précédemment -, elle conduira à un mélange ayant la composition suivante :

- décène-1 : environ 35,8 % en masse
- heptène-1 : environ 3,0 % en masse
- pentadiène-1,4 : environ 2,1 % en masse
- 9-décénoate de méthyle : environ 52,7 % en masse
- palmitate de méthyle : environ 2,75 % en masse
- stéarate de méthyle : environ 3,65 % en masse.

Une opération d'évaporation à une température inférieure à 180°C permettra d'isoler une coupe oléfinique ayant la composition suivante :

- décène-1 : environ 87,5 % en masse
- heptène-1 : environ 7,3 % en masse
- pentadiène-1,4 : environ 5,1 % en masse.

Ces composés pourront être séparés par distillation dans une étape ultérieure selon des méthodes connues.

La fraction ester non évaporée présentera la composition suivante :

- 9-décénoate de méthyle : environ 89,2 % en masse
- palmitate de méthyle : environ 4,6 % en masse
- stéarate de méthyle : environ 6,2 % en masse

Cette fraction ester présente une composition tout à fait nouvelle. Aucun corps gras connu ne présente une telle composition.

Si la matière première utilisée est une huile de tournesol oléique sous sa forme triglycéride, la fraction oléfinique sera comparable et les esters obtenus seront de type triglycérides au lieu d'être sous la forme d'ester méthylique. Dans ce cas, pour un même rendement de réaction, les compositions en acides gras seront très peu différentes.

Dans le cas d'un mélange d'esters d'un monoalcool différent du méthanol, le rapport massique entre les fractions oléfinique et ester dépendra de la masse molaire du monoalcool considéré ; cependant le rapport molaire entre les produits obtenus restera identique, car il ne dépend que du rendement des réactions.

Par hydrogénation totale ou partielle ultérieure des insaturations, un tel mélange conduira à un mélange d'esters dont la composition est comparable à celle des huiles de coprah ou de palmiste ou de leurs esters dérivés, dans le sens où la majorité des chaînes sont saturées et porteuses d'un nombre d'atome de carbone inférieur à 12. Les applications connues et possibles de ces huiles - dont la culture n'est pas pratiquée à grande échelle en Europe - ou de leurs dérivés pourront être envisagées pour les fractions esters issues de la métathèse des huiles de l'invention ou de leurs esters de monoalcool. Ces applications concernent notamment la fabrication de savons par saponification, la fabrication d'acides gras par hydrolyse, etc.

Le décène-1 est un intermédiaire de synthèse très recherché. Il intervient notamment dans la fabrication de poly alpha oléfines qui sont des lubrifiants de synthèse ainsi que dans la préparation d'alcools et dans bien d'autres procédés de fabrication en chimie industrielle. Le décène-1 est généralement préparé par oligomérisation de l'éthylène, c'est-à-dire entièrement à partir d'une matière première d'origine fossile.

L'heptène-1 et le pentadiène-1,4 sont des intermédiaires de synthèse généralement issus du craquage de coupes pétrolières ou de charbon.

Par le procédé selon l'invention, ces composés sont donc accessibles, non plus uniquement à partir de matière première d'origine fossile, mais majoritairement à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse, comme l'huile de tournesol oléique ou l'huile de colza oléique. Par exemple une mole de décène-1 peut être obtenue à partir d'une chaîne d'acide gras et d'une demi-mole d'éthylène. Il faudrait 5 moles d'éthylène pour préparer 1 mole de décène-1 uniquement à partir de l'éthylène par oligomérisation de ce dernier.

Le liquide ionique

Le solvant ionique non-aqueux est choisi dans le groupe formé par les sels liquides qui ont pour formule générale $Q^+ A^-$ dans laquelle Q^+ représente un ammonium quaternaire et/ou d'un phosphonium quaternaire et A^- représente tout anion susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire en dessous de 90°C et avantageusement d'au plus 85°C, et de préférence en dessous de 50°C.

Les anions A^- sont de préférence choisis parmi les anions halogénures, nitrate, sulfate, alkylsulfates, phosphate, alkylphosphates, acétate, halogénoacétates, tétrafluoroborate, tétrachloroborate, hexafluorophosphate, trifluoro-tris-(pentafluoroéthyl)phosphate, hexafluoroantimonate, fluorosulfonate, alkylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate), perfluoroalkylsulfonates (par exemple le trifluorométhylsulfonate), bis(perfluoroalkylsulfonyl)amidures (par exemple l'amidure de bis trifluorométhylsulfonyl de formule $N(CF_3SO_2)_2^-$), le méthylure de tris-trifluorométhylsulfonyl de formule $C(CF_3SO_2)_3^-$, le méthylure de bis-trifluorométhylsulfonyl de formule $HC(CF_3SO_2)_3^-$, arènesulfonates, éventuellement substitués par des groupements halogènes ou halogénoalkyles, l'anion tétraphénylborate et les anions tétraphénylborates dont les noyaux aromatiques sont substitués, tétra-(trifluoroacétoxy)-borate, bis-(oxalato)-borate, dicyanamide, tricyanométhylure, ainsi que l'anion tétrachloroaluminate, ou les anions chlorozincates.

Les cations Q^+ sont de préférence choisis dans le groupe des phosphoniums quaternaires, des ammoniums quaternaires, des guanidiniums quaternaires et des sulfoniums quaternaires.

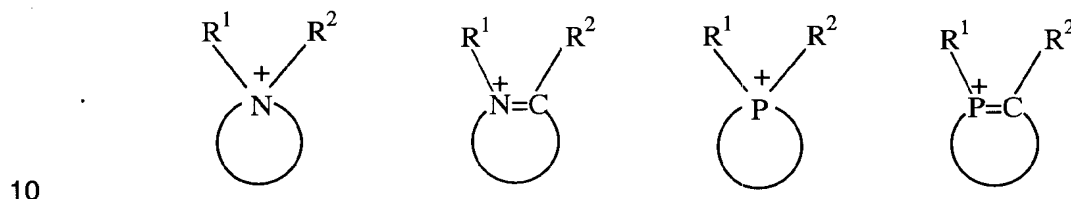
Dans les formules ci-après, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 représentent l'hydrogène (à l'exception du cation NH_4^+ pour $NR^1R^2R^3R^4$), de préférence un seul substituant représentant l'hydrogène, ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non-saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 peuvent également représenter des radicaux hydrocarbyles portant une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-OR$, $-C(O)NRR'$, $-C(O)N(R)NR'R''$, $-NRR'$, $-SR$, $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-SO_3R$, $-CN$, $-N(R)P(O)R'R'$, $-PRR'$, $-P(O)RR'$, $-P(OR)(OR')$, $-P(O)(OR)(OR')$ dans lesquelles

R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

Les cations Q⁺ ammonium et/ou phosphonium quaternaires répondent de préférence à l'une des formules générales NR¹R²R³R⁴⁺ et PR¹R²R³R⁴⁺, ou à l'une des formules générales R¹R²N=CR³R⁴⁺ et R¹R²P=CR³R⁴⁺ dans lesquelles R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

Les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires peuvent également être dérivés d'hétérocycles azotés et/ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence de 5 à 6 atomes, et R¹ et R², identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

Le cation ammonium ou phosphonium quaternaire peut en outre répondre à l'une des formules générales :



dans lesquelles R¹, R² et R³, identiques ou différents, sont définis comme précédemment, et R⁷ représente un radical alkylène ou phénylène.

20 Parmi les groupements R¹, R², R³ et R⁴, on mentionnera les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle primaire, butyle secondaire, butyle tertiaire, amyle, phényle ou benzyle ; R⁷ pourra être un groupement méthylène, éthylène, propylène ou phénylène.

25 De manière préférée, le cation ammonium et/ou phosphonium quaternaire Q⁺ est choisi dans le groupe formé par le *N*-butylpyridinium, le *N*-éthylpyridinium, le pyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le cation (hydroxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le cation (carboxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le diéthylpyrazolium, le *N*-butyl-*N*-méthylpyrrolidinium, le *N*-butyl-*N*-méthylmorpholinium, le triméthylphénylammonium, le tétrabutylphosphonium, le tributyl-tétradécylphosphonium.

Les cations sulfonium quaternaires et guanidinium quaternaires répondent de préférence à l'une des formules générales :



où R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

A titre d'exemples de sels utilisables selon l'invention, on peut citer le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de *N*-butyl-*N*-méthylpyrrolidinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le tétrafluoroborate de butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le tétrafluoroborate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluoroantimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le triflate de éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de (hydroxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de (carboxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de *N*-butyl-*N*-méthylmorpholinium. Ces sels peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Les catalyseurs

Les catalyseurs utilisés dans le procédé de l'invention pour effectuer la réaction de métathèse des corps gras insaturés avec de l'éthylène en excès peuvent consister en tout catalyseur connu de métathèse et en particulier des catalyseurs comprenant au moins un composé du ruthénium.

Les catalyseurs au ruthénium sont choisis de préférence parmi les catalyseurs chargés ou non chargés de formule générale :



dans laquelle :

- a , b , c , d sont des nombres entiers avec a et b égaux à 0, 1 ou 2 ; c et d égaux à 0, 1, 2, 3 ou 4 ;
- X_1 et X_2 , identiques ou différents, représentent chacun un ligand mono- ou multi-chélatant, chargé ou non ; à titre d'exemples, on pourra citer les halogénures, le sulfate, le carbonate, les carboxylates, les alcoolates, les phénates, les amidures, le tosylate, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate, le bis-triflylamidure, le tétraphénylborate et dérivés.

X_1 ou X_2 peuvent être liés à Y_1 ou Y_2 ou au (carbène C) de façon à former un ligand bidenté (ou chélate) sur le ruthénium ; et

5

- L_1 et L_2 identiques ou différents sont des ligands donneurs d'électrons tels que une phosphine, phosphite, phosphonite, phosphinite, arsine, stilbine, une oléfine ou un aromatique, un composé carbonylé, un éther, un alcool, une amine, une pyridine ou dérivé, une imine, un tioéthers, ou un carbène hétérocyclique qui répond par exemple à l'une des formules générales de la Figure 2, dans lesquelles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène, un groupe hydrocarboné, aliphatique, saturé ou insaturé, ou aromatique, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

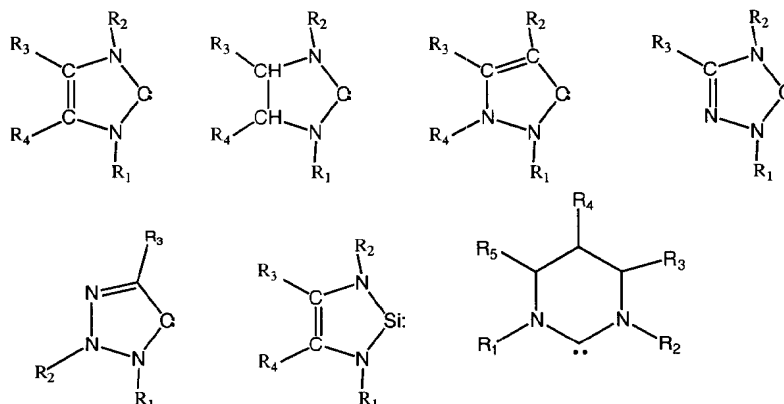


Figure 2

L₁ ou L₂ peuvent être liés au "carbène C" de façon à former un ligand bidenté ou chélate, comme indiqué dans la formule (Figure 3) dans laquelle Z représente un
 5 bi-radical hydrocarboné, aliphatique, cyclique ou non, saturé ou insaturé, ou aromatique, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; Y est un hétéroélément tel que l'oxygène, l'azote, le soufre ou le phosphore.

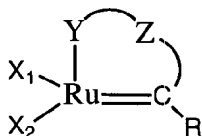


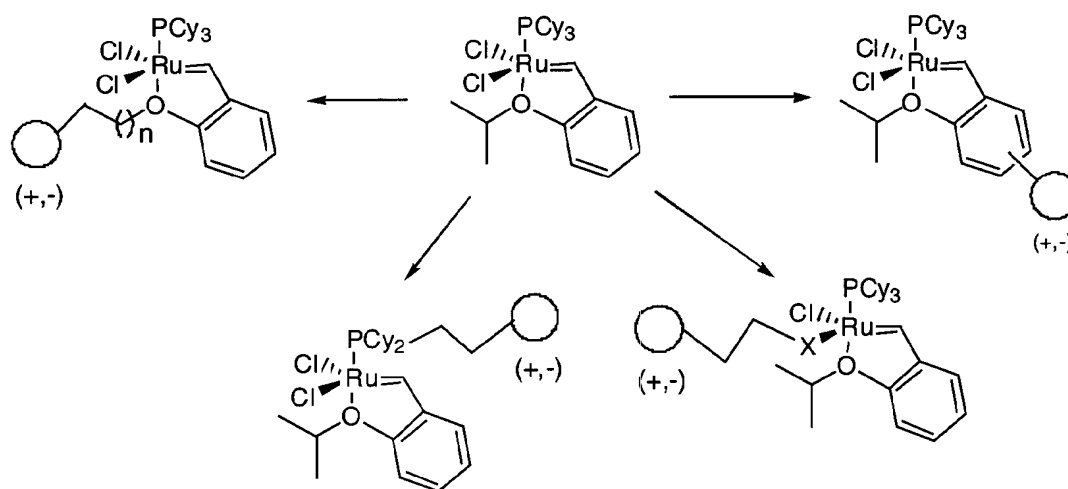
Figure 3

Le "carbène C" pourra être représenté par la formule générale : C(R₁)(R₂) pour laquelle R₁ et R₂ sont identiques ou différents tels que l'hydrogène ou tout autre
 10 groupe hydrocarbonylé saturé ou insaturé, cyclique, branché ou linéaire, ou aromatique. A titre d'exemples, on pourra citer les complexes du ruthénium alkylidènes, ou cumulènes tels que les vinylidènes Ru=C=CHR ou allénylidènes
 15 Ru=C=C=CR₁R₂ ou indénylidènes.

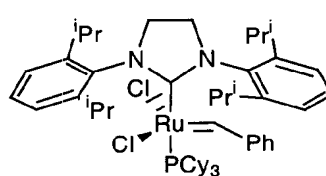
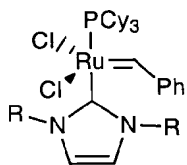
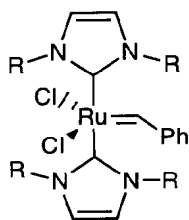
Un groupe fonctionnel permettant d'améliorer la rétention du complexe du ruthénium dans le liquide ionique peut être gréffé sur au moins l'un des ligands X₁, X₂, L₁, L₂, ou sur le carbène C. Ce groupe fonctionnel peut être chargé ou non
 20 chargé tel que de préférence un ester, un éther, un thiol, un acide, un alcool, une amine, un hétérocycles azoté, un sulfonate, un carboxylate, un ammonium

quaternaire, un guanidinium, un phosphonium quaternaire, un pyridinium, un imidazolium, un morpholinium ou un sulfonium.

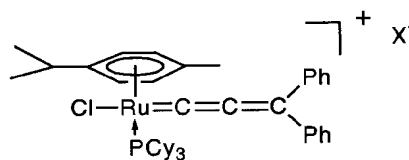
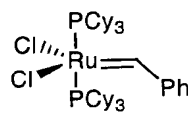
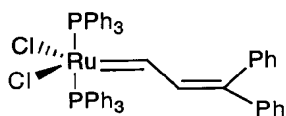
Exemples de complexes fonctionnalisés : position possibles de la fonction



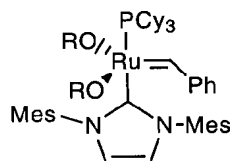
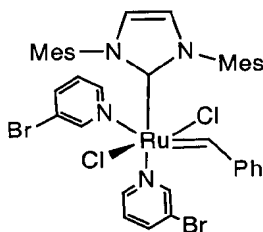
Parmi ces dérivés du ruthénium, on pourra citer les exemples suivants :



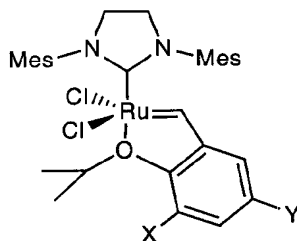
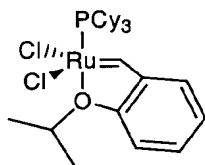
R = alkyle ou aryle



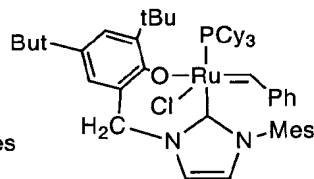
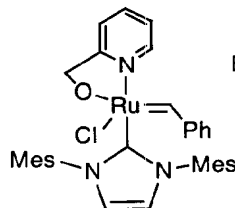
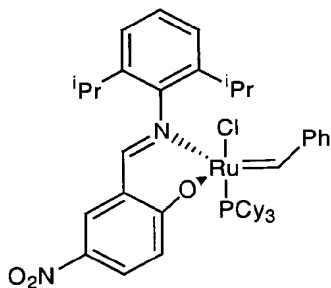
X = OTf, NTf₂, BF₄, PF₆, BPh₄
avec Tf = CF₃SO₂

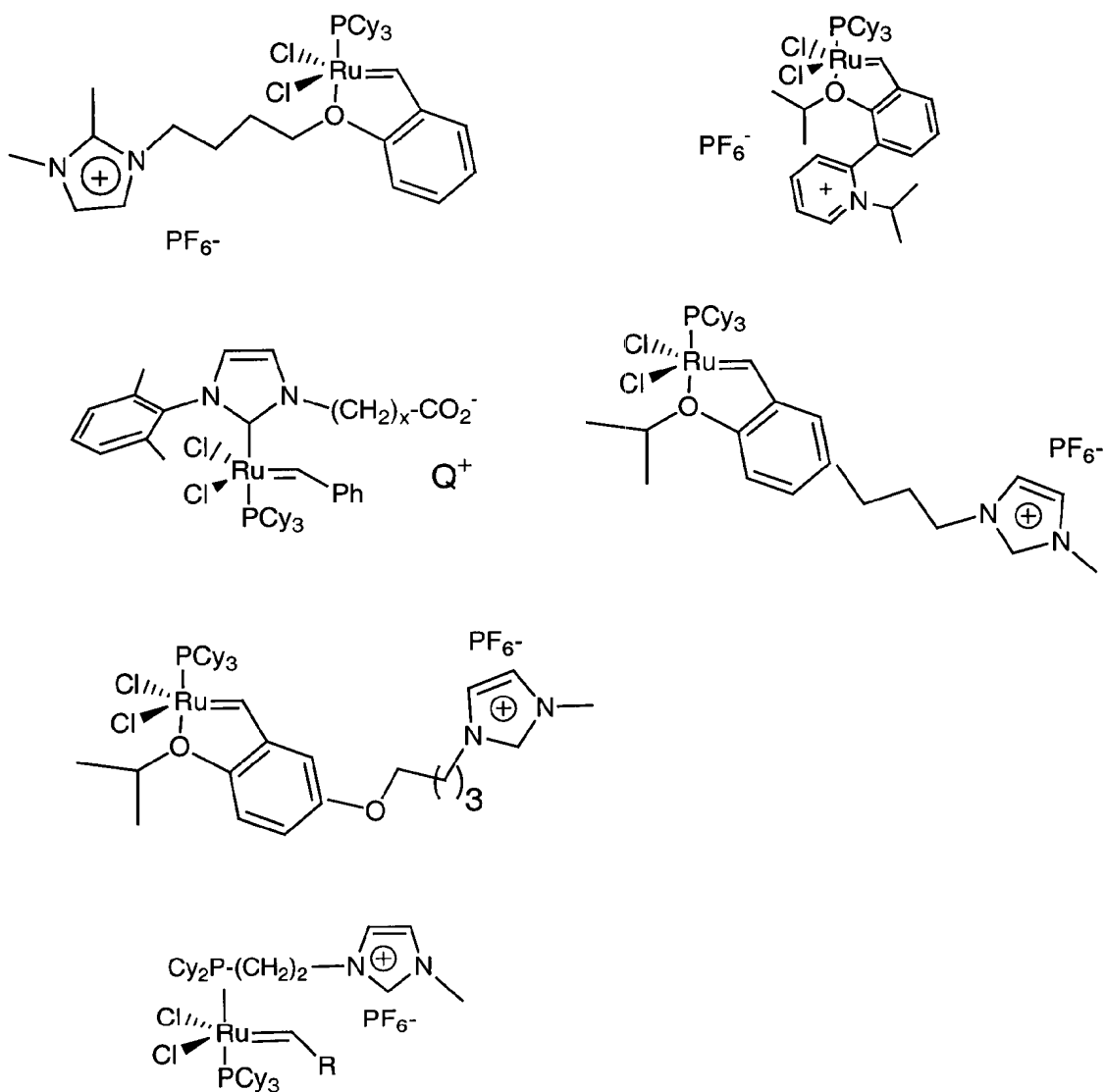


Mes: mésityle; R = C(CF₃)₃, C(CF₃)₂CH₃



Y = H et X = Ph, OMe, maphtyl
X = H et Y = NO₂, H





Dans ces formules Cy représente le radical cyclohexyle et iPr le radical isopropyle. Q⁺ représente un cation organique (par exemple ammonium, pyridinium, imidazolium ou phosphonium) ou inorganique (par exemple Na⁺, Li⁺ ou K⁺).

5 La mise en œuvre

Selon le procédé de l'invention, la réaction de métathèse du corps gras de départ (par exemple l'huile de tournesol oléique ou de l'huile de colza oléique ou leurs esters de monoalcool) avec de l'éthylène utilisé en excès peut être conduite en l'absence ou en présence d'un co-solvant organique. Dans le cas où un solvant ou

un mélange de solvants est utilisé, son rôle peut être d'améliorer la solubilisation des réactifs et du catalyseur dans le liquide ionique. Il peut aussi servir à optimiser l'extraction des produits dans une deuxième phase.

5 Parmi les solvants envisageables pour l'invention, on peut citer par exemple les chloroalcane, tels que le dichlorométhane, le chloroforme ou les dichloro- ou trichloro-éthane, les solvants aromatiques tels que le toluène, les xylènes, ou le chlorobenzène, ou aliphatiques tel que l'heptane ou le cyclohexane.

10 Les réactions de métathèse de l'huile de tournesol oléique ou de l'huile de colza oléique ou de leurs esters de monoalcool avec de l'éthylène utilisé en excès peuvent être conduites en système fermé (batch), en système semi-ouvert ou en continu avec un ou plusieurs étages de réaction. On peut également envisager de réaliser la réaction en utilisant une distillation réactive.

15 Une vigoureuse agitation doit assurer un bon contact entre les réactifs (gazeux et liquide) et le mélange catalytique. La température de réaction peut être comprise entre 0°C et +150°C, de préférence entre 20°C et 120°C.

On peut opérer au-dessus ou en dessous de la température de fusion du milieu, l'état solide dispersé n'étant pas une limitation au bon déroulement de la réaction.

20 La pression peut être comprise par exemple entre la pression atmosphérique et 50 MPa.

L'éthylène peut être utilisé pur ou en mélange ou dilué avec une paraffine (inerte).

Les produits de la réaction peuvent être séparés par décantation.

25 Il est aussi possible de séparer les produits par distillation compte tenu de la non-volatilité du liquide ionique et de sa bonne stabilité thermique.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : Métathèse par éthénolyse de l'oléate de méthyle catalysée par un complexe de type 3 (Figure 1) dans un liquide ionique

30 Dans un réacteur autoclave équipé d'un système d'agitation et d'un capteur de pression, on introduit sous atmosphère inerte d'argon 1 mL de liquide ionique butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium bis-triflylamidure [BMMI]⁺ [N(CF₃SO₂)₂]⁻ pré-séché sous vide une nuit à 80°C, 148 mg d'oléate de méthyle (origine Fluka, > 98 %), et 15 mg

de complexe $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CH}-o\text{-O}-i\text{PrC}_6\text{H}_4)\text{PCy}_3$ (synthétisé par réaction du complexe de Grubbs 1^{ère} génération $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CHC}_6\text{H}_5)(\text{PCy}_3)_2$ avec le 1-isopropoxy-2-vinylbenzène en présence de CuCl). L'autoclave est ensuite tiré sous vide puis pressurisé jusqu'à obtention d'une pression de 10 bar (1 MPa) d'éthylène (origine Alphagaz, qualité N25). La température est maintenue constante à 20°C.

Le milieu est agité à température ambiante pendant 2 heures, puis l'excès d'éthylène est lentement chassé par retour à la pression atmosphérique, à une température n'excédant pas 20°C et l'autoclave est remis sous atmosphère d'argon. Les produits sont séparés du liquide ionique par addition de 2 à 3 mL d'heptane distillé sur CaH_2 et dégazé. Un aliquote (100 μL) de la solution extraite est passé sur une courte colonne de silice (2 cm) éluée à l'éther diéthylique. Il est analysé par chromatographie en phase gaz (colonne ZB-1, 100 % diméthylpolysiloxane, 30 mètres, gaz vecteur hélium 2 mL/min, programmation de température : 60°C puis 5°C/min jusqu'à 220°C) couplée à un spectromètre de masse.

La conversion de l'oléate de méthyle est de 95 %. Elle est calculée en utilisant le décane comme étalon interne. Les produits de la réaction sont composés de décène-1 et de décénoate de méthyle.

On ne détecte pas la présence d'isomères du décène-1. Les produits d'homométathèse sont présents à l'état de traces, non quantifiables.

Exemple 2 : Recyclage du liquide ionique contenant le catalyseur

Après le premier cycle réalisé selon l'exemple 1, l'autoclave contenant le liquide ionique et le catalyseur est tiré sous vide afin d'éliminer les traces d'heptane. Sous atmosphère d'argon, on rajoute 148 mg d'oléate de méthyle, puis on pressurise le réacteur jusqu'à obtention d'une pression de 10 bar (1 MPa) d'éthylène. On maintient la température à 20°C.

On réalise alors la même procédure que celle décrite dans l'exemple 1 pour analyser les produits formés.

On réalise ainsi 3 cycles successifs sans rajouter de catalyseur ni de liquide ionique.

On détermine à chaque cycle la conversion de l'oléate de méthyle et la composition des produits formés (Tableau 1 ci-dessous).

Tableau 1

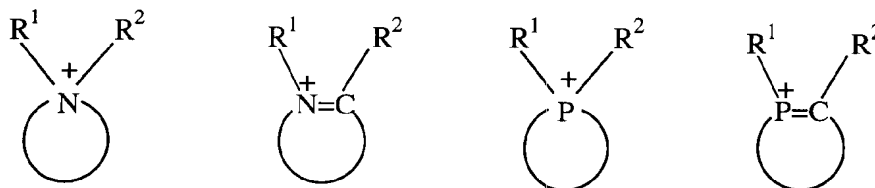
| | Conversion oléate de méthyle (% poids) | Produits formés |
|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| 1 ^{er} cycle (Exemple 1) | 95 | Décène-1 + décénoate de méthyle |
| 2 ^{ème} cycle | 95 | Décène-1 + décénoate de méthyle |
| 3 ^{ème} cycle | 85 | Décène-1 + décénoate de méthyle |

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour produire à la fois une fraction oléfinique et une composition d'esters caractérisé en ce qu'il comprend la mise en contact dans des conditions de métathèse, d'au moins un corps gras insaturé comprenant au moins un ester formé entre au moins un acide monocarboxylique comportant au moins une insaturation éthylénique et au moins un monoalcool aliphatique ou au moins un polyol aliphatique, avec de l'éthylène en excès, en présence d'un catalyseur et en présence d'au moins un liquide ionique non-aqueux.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le liquide ionique non-aqueux est choisi dans le groupe formé par les sels liquides de formule générale $Q^+ A^-$ dans laquelle Q^+ représente un phosphonium quaternaire, un ammonium quaternaire, un guanidinium quaternaire ou un sulfonium quaternaire et A^- représente tout anion susceptible de former un sel liquide en dessous de 90°C.
3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que les cations Q^+ ammonium ou phosphonium quaternaires, répondent à l'une des formules générales :

$$NR^1R^2R^3R^{4+} \quad \text{et} \quad PR^1R^2R^3R^{4+},$$
 ou à l'une des formules générales

$$R^1R^2N=CR^3R^{4+} \quad \text{et} \quad R^1R^2P=CR^3R^{4+}$$
 dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène (à l'exception du cation NH_4^+ pour $NR^1R^2R^3R^{4+}$), des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone ou des radicaux hydrocarbyles portant une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-OR$, $-C(O)NRR'$, $-C(O)N(R)NR'R''$, $-NRR'$, $-SR$, $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-SO_3R$, $-CN$, $-N(R)P(O)R'R'$, $-PRR'$, $-P(O)RR'$, $-P(OR)(OR')$, $-P(O)(OR)(OR')$ dans lesquelles R , R' et R'' , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone.
4. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires sont dérivés d'hétérocycles azotés et/ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, et R¹ et R², identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

5. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le cation ammonium ou phosphonium quaternaire répond à l'une des formules générales :



dans lesquelles R¹, R² et R³, identiques ou différents, sont définis comme précédemment, et R⁷ représente un radical alkylène ou phénylène.

6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que le cation ammonium et/ou phosphonium quaternaire Q⁺ est choisi dans le groupe formé par le *N*-butylpyridinium, le *N*-éthylpyridinium, le pyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le cation (hydroxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le cation (carboxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le diéthylpyrazolium, le *N*-butyl-*N*-méthylpyrrolidinium, le *N*-butyl-*N*-méthylmorpholinium le triméthylphénylammonium, le tétrabutylphosphonium et le tributyl-tétradécylphosphonium.

7. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que les cations sulfonium quaternaires et guanidinium quaternaires répondent à l'une des formules générales :



où R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, sont définis comme R₁, R₂, R₃ et R₄ précédemment.

8. Procédé selon l'une des revendications 2 à 7 caractérisé en ce que les anions A- sont choisis parmi les anions halogénures, nitrate, sulfate, alkylsulfates, phosphate, alkylphosphates, acétate, halogénoacétates, tétrafluoroborate, tétrachloroborate, hexafluorophosphate, trifluoro-tris-(pentafluoroéthyl)phosphate, hexafluoroantimonate, fluorosulfonate, alkylsulfonates, perfluoroalkylsulfonates, bis(perfluoroalkylsulfonyl)amidures, le méthylure de tris-trifluorométhylsulfonyle

de formule $C(CF_3SO_2)_3-$, le méthylure de bis-trifluorométhylsulfonyl de formule $HC(CF_3SO_2)_3-$, arènesulfonates, arènesulfonates substitués par des groupements halogènes ou halogénoalkyles, l'anion tétraphénylborate et les anions tétraphénylborates dont les noyaux aromatiques sont substitués, tétra-

5 (trifluoroacétoxy)-borate, bis-(oxalato)-borate, dicyanamide, tricyanométhylure, ainsi que l'anion tétrachloroaluminate, ou les anions chlorozincates.

9. Procédé selon l'une des revendications 2 à 7 caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-diméthyl-1,2-

10 imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de *N*-butyl-*N*-méthylpyrrolidinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le tétrafluoroborate de butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le tétrafluoroborate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluoroantimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le triflate de éthyl-3-méthyl-1-

15 imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de (hydroxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de (carboxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium et le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de *N*-butyl-*N*-méthylmorpholinium.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que l'on soumet à la réaction de métathèse un corps gras insaturé comprenant au moins un ester formé entre un au moins un acide monocarboxylique comportant au moins une insaturation éthylénique et renfermant au moins 12 atomes de carbone et au moins un monoalcool aliphatique comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou le glycérol.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'on soumet à la réaction de métathèse un corps gras insaturé choisi parmi les huiles de tournesol oléiques et les huiles de colza oléiques, pour produire à la fois une fraction oléfinique et une composition d'esters de glycérol dont au moins une partie des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C10.

12. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'on soumet à la réaction de métathèse un corps gras insaturé choisi parmi les mélanges d'esters de monoalcool des huiles de tournesol oléiques et des huiles de colza oléiques, pour

produire à la fois une fraction oléfinique et une composition d'esters de monoalcool dont au moins une partie des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C10.

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12 caractérisé en ce que la composition en acides gras de l'huile de tournesol oléique a la composition en acides gras comprend environ :

- acide oléique : environ 83 % en masse
- acide linoléique : environ 10 % en masse
- acide palmitique : environ 3 % en masse et
- acide stéarique : environ 4 % en masse

14. Procédé selon la revendication 1 à 13 caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur au moins un composé du ruthénium.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les catalyseurs chargés ou non chargés de formule générale :



dans laquelle :

- a, b, c, d sont des nombres entiers avec a et b égaux à 0, 1 ou 2 ; c et d égaux à 0, 1, 2, 3 ou 4 ;
- X_1 et X_2 , identiques ou différents, représentent chacun un ligand mono- ou multi-chélatant, chargé ou non ; X_1 ou X_2 pouvant être liés à Y_1 ou Y_2 ou au carbène C de façon à former un ligand bidenté sur le ruthénium ; et
- L1 et L2 identiques ou différents sont des ligands donneurs d'électrons.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape dans laquelle on sépare :

- une fraction oléfinique contenant des dioléfines et des monooléfines ;
- et une composition d'esters de monoalcool ou de glycérol.

17. Fraction oléfinique obtenue par séparation selon la revendication 16 caractérisée en ce que plus de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C10.

18. Fraction oléfinique selon la revendication 17 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 80 % de décène-1.
19. Fraction oléfinique selon la revendication 18 caractérisée en ce qu'elle renferme, outre au moins 80 % de décène-1, de l'heptène-1 et du pentadiène-1,4.
- 5 20. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape dans laquelle les monooléfines et les dioléfines sont séparées de ladite fraction oléfinique par distillation.
- 10 21. Composition d'esters de monoalcool ou de glycérol obtenue par séparation selon la revendication 16 caractérisée en ce que plus de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C10.
22. Composition selon la revendication 21 caractérisé en ce que ledit monoalcool comporte de 1 à 8 atomes de carbone.
23. Composition selon la revendication 22 caractérisé en ce que ledit monoalcool est le méthanol et en ce qu'elle comprend environ :
- 15 · 9-décénoate de méthyle : 89,2 % en masse ;
- palmitate de méthyle : 4,6 % en masse ; et
- stéarate de méthyle : 6,2 % en masse.
24. Composition obtenue par hydrogénation à partir d'une composition selon l'une des revendications 21 à 23.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 659216
FR 0412414

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| Y | WARWEL S ET AL: "Polymers and surfactants on the basis of renewable resources" CHEMOSPHERE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 43, 2001, pages 39-48, XP002262684 ISSN: 0045-6535 | 1-16,20 | C07C69/533 C07C67/347 |
| X | * page 40, alinéa 2.1 * conclusions à la page 47 * page 41, alinéas 3.1,3.2; figures 1,2; tableau 2 * | 17,18, 20-22 | |
| Y | ----- | 1-16,20 | |
| | US 5 675 051 A (CHAUVIN ET AL) 7 octobre 1997 (1997-10-07) * colonne 1, ligne 8 - ligne 23 * * colonne 1, ligne 35 - ligne 48 * * colonne 2, ligne 5 - ligne 6 * * colonne 3, ligne 10 - ligne 14; revendication 1 * | | |
| Y,D | ----- | 1-16,20 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| | US 6 756 500 B1 (GUERTLER CHRISTOPH ET AL) 29 juin 2004 (2004-06-29) * colonne 1, ligne 21 - ligne 39 * * colonne 2, ligne 1 - ligne 6 * * colonne 2, ligne 31 - ligne 36 * * colonne 4, ligne 50 - ligne 64; exemples 2,10 * | | C11C C07C C07B |
| | ----- -/-- | | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 11 août 2005 | | Seelmann, M | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

 2
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 659216
FR 0412414

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|--|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | US 4 545 941 A (ROSENBERG ET AL) 8 octobre 1985 (1985-10-08) * colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 4 * * colonne 3, ligne 65 - colonne 4, ligne 12 * * colonne 4, ligne 47 - ligne 61 * * colonne 5, ligne 23 - ligne 59 * * colonne 5, ligne 66 - colonne 7, ligne 36 * * colonne 7, ligne 54 - ligne 60 * * colonne 8, ligne 3 - ligne 10 * * colonne 8, ligne 54 - ligne 58 * * colonne 9, ligne 16 - ligne 32; revendications 1,16,20; tableau V * ----- | 17-19, 21-23 | |
| X | US 5 475 159 A (SINGLETON ET AL) 12 décembre 1995 (1995-12-12) * colonne 1, ligne 48 - ligne 65; revendication 2 * | 24 | |
| X | ----- DATABASE CAPLUS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; XP002340304 Database accession no. 1984:432612 * abrégé * & V.O.POLOTNYUK ET AL.: "use of a photoionization detector for identification of components of complex hydrocarbon mixtures" ZHURNAL ANALITICHESKOI KHIMII, vol. 39, no. 3, 1984, pages 529-532, ----- -/-- | 17-19 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 11 août 2005 | | Seelmann, M | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

2
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 659216
FR 0412414

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|---|----------------------------------|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | <p>DATABASE CAPLUS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; XP002340305 Database accession no. 1996:437700 * abrégé *</p> <p>& A. HEFETZ ET AL.: "The exocrinology of the queen bumble bee <i>Bombus terrestris</i>" ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, vol. 51, no. 5/6, 1996, pages 409-422, -----</p> | 21-23 | |
| Y,D | <p>H. OLIVIER-BOURGIGOU ET AL.: "Ionic-liquids: perspectives for organic and catalytic reactions." JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A, vol. 182-183, 2002, pages 419-437, XP002340268 * page 420, colonne de gauche, alinéa 3 * * page 423, alinéa 3.1 * * page 424, alinéa 3.3 - page 425 * * page 425, alinéa 4.2; tableau 2 * * page 431, alinéa 4.2.3 * * page 434, colonne de gauche, dernier alinéa * -----</p> | 1-16,20 | <p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</p> |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 11 août 2005 | | Seelmann, M | |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

2
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0412414 FA 659216

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11-08-2005
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 5675051 | A | 07-10-1997 | FR 2715328 A1 | 28-07-1995 |
| | | | DE 69513856 D1 | 20-01-2000 |
| | | | DE 69513856 T2 | 13-04-2000 |
| | | | EP 0665057 A1 | 02-08-1995 |
| | | | ES 2143012 T3 | 01-05-2000 |
| | | | JP 7232076 A | 05-09-1995 |
| | | | US 5525567 A | 11-06-1996 |
| ----- | | | | |
| US 6756500 | B1 | 29-06-2004 | DE 19909600 A1 | 07-09-2000 |
| | | | DE 19927912 A1 | 21-12-2000 |
| | | | AT 249404 T | 15-09-2003 |
| | | | DE 50003601 D1 | 16-10-2003 |
| | | | EP 1035093 A2 | 13-09-2000 |
| | | | JP 2000256218 A | 19-09-2000 |
| ----- | | | | |
| US 4545941 | A | 08-10-1985 | CA 1224213 A1 | 14-07-1987 |
| | | | EP 0130039 A1 | 02-01-1985 |
| | | | JP 60051129 A | 22-03-1985 |
| ----- | | | | |
| US 5475159 | A | 12-12-1995 | AU 3982495 A | 31-05-1996 |
| | | | BR 9509625 A | 06-01-1998 |
| | | | CA 2203388 A1 | 17-05-1996 |
| | | | CN 1162951 A ,C | 22-10-1997 |
| | | | DE 69507906 D1 | 25-03-1999 |
| | | | DE 69507906 T2 | 05-08-1999 |
| | | | WO 9614280 A1 | 17-05-1996 |
| | | | EP 0804396 A1 | 05-11-1997 |
| | | | JP 10508531 T | 25-08-1998 |
| | | | ZA 9509295 A | 28-05-1996 |
| ----- | | | | |